

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—19863

⑤ Int. Cl.³
H 01 M 2/08

識別記号

庁内整理番号
6412—5H

⑬ 公開 昭和56年(1981)2月24日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ アルカリ電池

② 特 願 昭54—95415

② 出 願 昭54(1979)7月25日

② 発 明 者 小谷昇

茨木市丑寅一丁目1番88号日立
マクセル株式会社内

⑦ 発 明 者 和田秀一

茨木市丑寅一丁目1番88号日立
マクセル株式会社内

⑦ 出 願 人 日立マクセル株式会社

茨木市丑寅1丁目1番88号

⑦ 代 理 人 弁理士 三輪鐵雄

明 細 書

1 発明の名称

アルカリ電池

2 特許請求の範囲

1. 絞り加工によつて発生した陰極集電体の銅ないし銅合金表面における表面歪を化学研摩または電解研摩により除去したのち、該表面にベンゾトリアゾール系化合物を主成分とする皮膜を形成したことを特徴とするアルカリ電池。

3 発明の詳細な説明

この発明はアルカリ電池の改良に係り、耐漏液性の向上を目的とする。

一般に電池の封口においては、陽極缶の開口部にポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロンなどの合成樹脂もしくはゴム製のガスケットを配設し、陽極缶の開口縁を内方に締め付けることにより、該ガスケットを陰極集電体に押し付けて陽極缶—ガスケット—陰極集電体間の接面を相互に密着させることにより、これら接面からの電解液の漏出を防止するようにしている。

しかるに苛性カリのようなアルカリ電解液を使用する電池では上述した封口手段にもかかわらず耐漏液性が低くなりがちであり、このため今日まで陰極集電体の形状を耐漏液性の向上できるような形状に改良したり、あるいはガスケットと陽極缶および陰極集電体との接面にアスファルトピッチ、脂肪ポリアミド、フッ素系オイルなどの液状パッキング材を介在させるなどの多くの提案がなされてきたが、それらによつても高度の耐漏液性は必ずしも得られていない。

ところでアルカリ電池における電解液の漏出は、一般に陽極缶とガスケットとの接面からよりも、陰極集電体とガスケットとの接面からの方がおこりやすい。この理由は放電特性を向上させるなどのためアルカリ電解液の大半量を陰極側に注入していることにもよるが、主として陰極集電体特有の電気化学的なクリーブ現象によるものと考えられている。

すなわち陰極集電体における陰極剤層からの立ち上り部、つまり集電体と陰極剤層との接触が解

除される境界部で電解液が電気化学的に還元されて OH^- が生じると、アルカリ濃度が局部的に高くなつて周辺の電解液が濃度差によつて上記の立ち上り部に移行してくるが、この移行が電気化学的な影響を受ける結果、集電体表面に沿つて経時的にはい上るクリープ現象として現われる。

また陰極集電体は、陰極活物質として一般的なアマルガム化された亜鉛粉末との間で局部電池が形成されることがないように、集電体における少なくとも陰極剤と接触する側が通常銅もしくは銅合金で構成されているが、この金属と活物質である亜鉛との電位差が比較的大きいことが前記した電気化学的なクリープ現象を顕著にする原因ともなっている。

この発明者らは、そのような事情に照らして種々研究を重ね、陰極集電体の銅ないし銅合金表面にベンゾトリアゾール系化合物を主成分とする皮膜を形成することにより、クリープ現象に基づく電解液の漏出防止を図り、一応満足すべき結果を得たが、さらに高度な耐腐蝕性を確立すべく鋭意

(3)

で強い活性を有しているとはいえ、銅質が強力な結合力を生み出すのに充分な状態に調整されていないため、ベンゾトリアゾール系化合物と銅との結合力が十分に満足すべきものにはならない。そこで、このベルビー層を化学研摩または電解研摩により除去したのち、その表面にベンゾトリアゾール系化合物を主成分とする皮膜を形成すると、ベンゾトリアゾール系化合物と銅との結合が強固になり、電解液の銅ないし銅合金表面のクリープ現象に基づく漏出がベルビー層を除去しないで皮膜を形成した場合に比べて、さらに強力に阻止されるようになるのである。

つぎにこの発明を図面に基づいて説明する。

第1図はボタン型アルカリ電池の一例を示す断面図で(1)は酸化第一鉄、二酸化マンガン、酸化第二鉄、酸化水銀、過酸化ニッケルなどの陽極活物質と、カーボンブラック、りん状黒鉛のような導電助剤とを含み、これにアルカリ電解液の一部を含浸させてなる陽極合剤、(2)は陽極合剤(1)およびその周縁に固着させた金属製環状台座(3)に接触す

(5)

研究を重ねた結果、陰極集電体を絞り加工によつて形成する際に発生する銅ないし銅合金層における表面歪が耐腐蝕性の低下の一因をなし、これを化学研摩または電解研摩によつて除去するときは、耐腐蝕性がさらに向上することを見出し、この発明を完成するにいたつた。

すなわち、この発明は絞り加工によつて発生する陰極集電体の銅ないし銅合金表面における表面歪を化学研摩または電解研摩により除去したのち、該表面にベンゾトリアゾール系化合物を主成分とする皮膜を形成したことを特徴とするアルカリ電池に関する。

通常、陰極集電体は銅-銅板-ニッケルよりなるクラッド板を絞り加工によつて周辺折り返し部を有する形状に加工することによつてつくられるが、この絞り加工の際に銅層は数ミクロン前後の表面歪を受ける。この歪が生じた層は一般にベルビー層といわれ、銅原子が無秩序に配列した非晶質状態の層である。このベルビー層に皮膜を形成すると、ベンゾトリアゾール系化合物が銅に対し

(4)

るセパレータであり、このセパレータ(2)はたとえば親水処理された微孔性樹脂フィルムとセロハンとビニロンレーヨン混抄紙とを積み重ねたものである。(4)はアマルガム化された亜鉛活物質とポリアクリル酸ソーダ、カルボキシメチルセルロース、でんぷんなどのゲル化分散剤とを含み、これにアルカリ電解液の大半量を注入してなる陰極剤である。

(5)はニッケルメッキを施した鉄板で形成される陽極缶であつて、この陽極缶(5)は陽極合剤(1)およびセパレータ(2)を内填させるとともに、缶開口部に陰極剤(4)が内填された陰極集電体(6)を、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロンなどの合成樹脂もしくはゴムなどからなる断面L字状の環状ガスケット(7)を介装して嵌合させ、陽極缶の開口縁を内方へ締め付けて電池内部を密閉構造にしている。

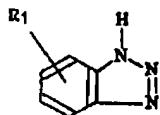
陰極集電体(6)は、第2図に示すように、銅板(8)の外側面に鍍銀ないし耐腐食性を満足させるニッケル層(9)を、内側面に亜鉛活物質との局部電池の

(6)

形成を防止するための銅層(4)を設けた構成からなり、この陰極集電体(6)はニッケル層(9)、銅板(8)および銅層(4)からなるクラッド板を絞り加工によつて周辺折り返し部(4)を有する形状に加工することによつてつくられる。しかし、そのような絞り加工の際に銅層(4)は、前述したように数ミクロン前後の表面歪を受け、それが耐漏液性の低下の一因となるが、この発明においては、そのような表面歪を化学研摩または電解研摩によつて除去し、そのうち周辺折り返し部(4)およびその近傍の銅層(4)における少なくともガスケット(7)を圧接させる面(4)に、ベンゾトリアゾール系化合物を主成分とする電解液漏出防止用の皮膜(5)を形成するのである。このように表面歪の生じた層を取り除いた銅表面は銅原子が秩序正しく配列しているため、ベンゾトリアゾール系化合物との結合力が強固になり、その結果、電解液の漏出防止効果が一層向上するようになる。なお前記皮膜(5)と環状ガスケット(7)との間にはアスファルトピッチを主成分とする液状パッキング材を介在させるのが好ましい。

(7)

この発明において、皮膜(5)を形成するのに使用するベンゾトリアゾール系化合物としては、ベンゾトリアゾールまたはその誘導体があげられる。そしてベンゾトリアゾールの誘導体は、一般式(1)



(式中、 R_1 はハロゲンまたはアルキル基である)で示される化合物であり、その代表例として、たとえばメチルベンゾトリアゾール、クロルベンゾトリアゾールなどがあげられる。

この発明において、ベンゾトリアゾール系化合物を主成分とするとは、文字どおりベンゾトリアゾール系化合物を主成分とし、これに非イオン界面活性剤、含フッ素系撥水剤などを添加する場合のみならず、他のものをまつたく添加せずベンゾトリアゾール系化合物だけの場合をも含む概念である。

なお皮膜(5)の形成成分として、ベンゾトリアゾ

(9)

銅層表面における歪層、すなわちベルビー層の除去は、通常まず銅層表面をアルカリ洗浄して付着する油分を除去し、ついで化学研摩または電解研摩によつて行なわれる。化学研摩に際しては、たとえば過酸化水素を7.5重量%、硫酸を1重量%含み、これに飽和アルコールまたは非イオン界面活性剤を少量添加し約50～55℃に加温した水溶液中に、陰極集電体(6)を1～5分間浸漬する条件が採用される。また電解研摩に際しては、たとえば正リン酸700ml、水850mlおよび硫酸銅10gよりなる電解液中に陰極集電体(6)を浸漬し、対極に銅板を使用し、+1.0Vの定電圧を印加し5～15分間電解する条件が採用される。

研摩はベルビー層の厚さが通常数ミクロン程度であるので、ベルビー層の厚さより大でかつ10ミクロン程度以下の範囲で行なわれる。一般にアルカリ電池には銅層の厚さが約20～60ミクロンのクラッド板が使用されているので、10ミクロン程度研摩しても銅板が露出してトラブルを生じることはない。

(8)

ール系化合物にポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックポリマーなどの非イオン界面活性剤を添加する場合は、ベンゾトリアゾール系化合物の銅に対する化学的活性が一層高められるという顕著な効果が奏される。

また含フッ素系撥水剤を添加する場合、撥水剤の有する強い撥水作用が加わつて電解液の漏出を強力に防止する。

つぎの第1表は第1図および第2図に示すような構成からなり、酸化第一銀を陽極活物質、アマルガム化された亜鉛粉末を陰極活物質とし、電解液として85重量%苛性カリ水溶液を使用したボタン型電池について、陰極集電体の研摩厚を種々に変えて耐漏液性を調べた結果を示すものである。

試験に使用された電池の陰極集電体は、銅層の厚さが約40μの銅-銅板-ニッケルよりなるクラッド板を絞り加工によつて周辺折り返し部を有する形状に加工することによつてつくられたもので

第 1 表

	研摩厚さ (μ)	耐 漏 液 性	
		1 カ月後	8 カ月後
電池 A	8	1	8
電池 B	2	5	18
電池 C	0	8	27
電池 D	8	15	52
電池 E	0	28	58

なお第 1 表中の数値は各電池 100 個を 45℃、相対湿度 90% の雰囲気中に保存した際に電解液の漏出が認められた電池個数を示すものである。

第 1 表に示されるように、表面亜層の厚さ以上に研摩した電池 A は耐漏液性がすぐれているが、研摩しない場合および研摩してもその厚さが表面亜層の厚さ以下の場合には、電池 B および C に示されるように耐漏液性は若干低下する。これに対し、ベンゾトリアゾール系化合物を主成分とする皮膜を設けていない場合は、たとえば表面亜層の厚さ以上に研摩したとしても耐漏液性は非常に悪い。

あり、絞り加工によつて銅層は約 8 μ の厚さにわたつて表面歪を受けたものである。そして研摩に使用した研摩液は過酸化水素を 7.5 重量%、硫酸を 1 重量% 含み、これに飽和アルコールおよび非イオン界面活性剤を少量添加した水溶液からなるものである。

電池 A～C は陰極集電体の銅層表面にベンゾトリアゾールとエマルミン 110（三洋化成工業(株)製の C₁₆～C₁₈ アルコールに酸化エチレンを平均 11 モル付加させた非イオン界面活性剤の商品名）との 1 : 0.5（重量比）からなる皮膜を形成させ、かつ該皮膜とガスケットとの間にアスファルトピッチを主成分とする液状パッキング材を介在させてなるものであり、電池 D～E は陰極集電体とガスケットとの接面にそのような皮膜を形成することなく単にアスファルトピッチを主成分とする液状パッキング材のみを介在させたものである。

01

このように、この発明の電池がすぐれた耐漏液性を発揮するのは、ベンゾトリアゾール系化合物が銅に対して強い活性を有すること、またベンゾトリアゾール系化合物が防錆機能を有し電池組立て前もしくは後に銅層表面に酸化皮膜が形成されるのを防止すること、さらにはベルビー層を除去することによつて銅側にもベンゾトリアゾール系化合物と強力な結合力を生みだすのに充分な状態に調整したことなどが相乗的に働いた結果によるものと考えられる。

以上詳述したように、この発明は絞り加工によつて発生した陰極集電体の銅ないし銅合金表面における表面歪を化学研摩または電解研摩により除去したのち、該表面にベンゾトリアゾール系化合物を主成分とする皮膜を形成したものであり、この発明によれば陰極集電体とガスケットとの接面からの電解液の漏出が大巾に抑制されるので、耐漏液性のすぐれたアルカリ電池が提供される。

4 図面の簡単な説明

第 1 図はこの発明の一実施例を示すボタン型ア

02

ルカリ電池の部分断面図、第 2 図は第 1 図中の要部拡大図である。

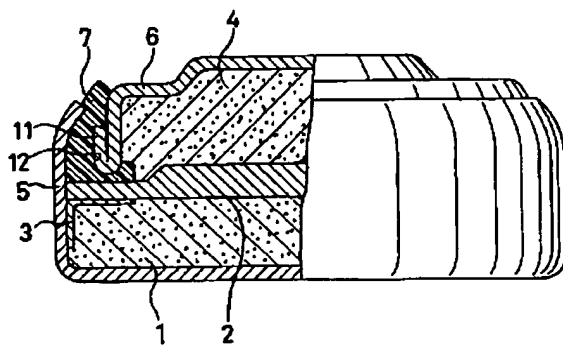
(a) … 陰極集電体、03 … 皮膜

特許出願人 日立マクセル株式会社

代理人 弁理士 三 輪 敏 雄



第 1 図



第 2 図

